

EP 136,263

Handwritten signature/initials

DERWENT-ACC-NO: 1985-082812

DERWENT-WEEK: 198514

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermosetting powder compsn. for solder seams in metal containers- comprising an aromatic epoxide! resin, an acid polyester resin and a catalyst

INVENTOR: SCHMID, C; WIDMER, H R

PATENT-ASSIGNEE: VERNICOLOR AG[VERNN]

PRIORITY-DATA: 1984CH-0003500 (July 19, 1984) , 1983CH0004628 (August 25, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
EP 136263 A	April 3, 1985	G	023	N/A
ES 8701212 A	February 16, 1987	N/A	000	N/A

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: A3...198631; DE 1644690 ; DE 2163962 ; EP 10805 ; EP 119164 ; FR 2190890 ; GB 2054410 ; NoSR.Pub ; US 4304804

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 136263A	N/A	1984EP-0810407	August 20, 1984
ES 8701212A	N/A	1984ES0535735	August 24, 1984

INT-CL (IPC): B05D003/02, B05D007/22 , C09D003/58 , C23C018/02

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 136263A

BASIC-ABSTRACT:

A thermosetting powder coating compsn. comprises (a) at least one aromatic epoxide resin contg. an ave. of at least two reactive epoxy gps./mol, (b) at least one acid polyester contg. an ave. of at least two reactive COOH gps./mol., such that the sum of reactive epoxy gps. and carboxyl gps. is in the range 0.8-25.5 mol, esp. 1.0-2.0 mol per kg of the powder coating compsn., and (c) a catalyst.

Pref. (i) the epoxide has an epoxide equiv. wt. of 50020000, esp. 800-3000; (ii) the polyester has an acid value of 10550; (iii) the catalyst is pref. an organic cpd., esp. imidazole, an alkylimidazole, an aminophenol, dicyanidiamide or a choline salt; (iv) the ratio of reactive carboxyl gps. and epoxide gps. in mol/kg powder coating compsn. = 0.67-1.5, esp. 0.8-1.2; (v) the epoxide content is at least 0.3 mol per kg powder coating compsn. The compsns. may also contain flow agents, pigments, fillers, thickeners, or mixts. of these.

USE/ADVANTAGE - For coating the soldered seam inside metal containers for food and drinks. The compsns. cure to thermoset coatings with good adhesion, flexibility, hardness and impact resistance, which are odourless and tasteless, and which do not crack or peel upon subsequent forming of the metal substrate.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOSETTING POWDER COMPOSITION SOLDER SEAM METAL CONTAINER
COMPRISE AROMATIC POLYEPOXIDE RESIN ACID POLYESTER RESIN CATALYST

*1.6, Exs A+E
imidazole*

PUB-NO: EP000136263A2

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 136263 A2

TITLE: Duroplastic powder lacquer, metallic container with a welded joint coated with a duroplast and method of coating the surface of a metallic container welded joint

PUBN-DATE: April 3, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WIDMER, HANS RUDOLF	N/A
SCHMID, CHRISTOPH	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
VERNICOLOR LACK FARBEN	CH

APPL-NO: EP84810407

APPL-DATE: August 20, 1984

PRIORITY-DATA: CH00350084A (July 19, 1984) , CH00462883A (August 25, 1983)

INT-CL (IPC): C09D003/58, B05D003/02 , B05D007/22

EUR-CL (EPC): C08G059/42 ; B05D007/22, C09D163/00 , C09D167/00

US-CL-CURRENT: 427/195


ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> A thermosetting powder coating suitable for covering up the weld in metal containers for foods or beverages contains at least one aromatic epoxy resin which per molecule contains on average at least 2 reactive epoxy groups, and at least one acidic polyester which per molecule contains on average at least 2 reactive carboxyl groups. The sum total of reactive epoxy and carboxyl groups has a value within the range from 0.8 to 2.5 mol per kg of powder coating, and their ratio is within the range from 0.8 to 1.2. The powder coating contains imidazole or an alkylimidazole as catalyst.




EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


Anmeldenummer: 84810407.1



Int. Cl.: **C 09 D 3/58, B 05 D. 3/02,**
B 05 D 7/22


Anmeldetag: 20.08.84


Priorität: 25.08.83 CH 4828/83
19.07.84 CH 3500/84



Anmelder: Vernicolor AG Lack- und Farbenfabrik,
CH-8627 Grüningen (CH)



Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.04.85
Patentblatt 85/14


Erfinder: Widmer, Hans Rudolf, In der Hueb,
CH-8634 Hombrechtikon (CH)
Erfinder: Schmid, Christoph, General-Wille-Strasse 10,
CH-8706 Mellen (CH)


Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE


Vertreter: Gachnang, Hans Rudolf, Algiserstrasse 33,
CH-8500 Frauenfeld (CH)


Duroplastischer Pulverlack und ein Metallbehälter mit einer Schweissnahtabdeckung aus einem Duroplast sowie ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche einer Schweissnaht eines Metallbehälters.


Ein duroplastischer Pulverlack, der zur Schweissnahtabdeckung bei Metallbehältern für Lebensmittel oder Getränke geeignet ist, enthält mindestens ein aromatisches Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält, und mindestens einen sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Carboxylgruppen enthält. Die Summe der reaktionsfähigen Epoxid- und Carboxylgruppen hat einen Wert im Bereich von 0,8 bis 2,5 mol pro kg des Pulverlacks und ihr Verhältnis liegt im Bereich von 0,8 bis 1,2. Der Pulverlack enthält als Katalysator Imidazol oder ein Alkylimidazol.

EP 0 136 263 A2

Duroplastischer Pulverlack und ein Metallbehälter mit einer Schweissnahtabdeckung aus einem Duroplast sowie ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche einer Schweissnaht eines Metallbehälters

Die Erfindung betrifft einen duroplastischen Pulverlack auf Epoxidharzbasis und dessen Verwendung zur Schweissnahtabdeckung im Inneren von Metallbehältern für Lebensmittel oder Getränke.

- 5 Die Erfindung betrifft auch einen Metallbehälter mit einer Schweissnaht und einer inneren Schweissnahtabdeckung aus einem Duroplast auf Epoxidharzbasis.

- Schliesslich betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Beschichten der Oberfläche eines eine Schweissnaht aufweisenden Metallbehälters mit einem Duroplast, bei dem ein duroplastischer Pulverlack auf Epoxidharzbasis innenseitig auf den Metallbehälter aufgetragen und anschliessend bei erhöhter Temperatur gehärtet wird.
- 10

- Es sind duroplastische Pulverlacke auf Epoxidharzbasis bekannt, die zur Abdeckung der gesamten Innenwand von Metallbehältern zur Aufnahme von Lebensmitteln oder Getränken verwendet werden (UK Patentanmeldung, Veröffentlichung Nr. 2 055 843 A).
- 15

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen duroplastischen Pulverlack für die Abdeckung der Schweissnaht im Inneren von Metallbehältern anzugeben, der bei hoher Lagerstabilität in sehr kurzer Zeit zu einem
5 Duroplasten gehärtet werden kann, der hinreichend flexibel ist, um Verformungen des Metallbehälters folgen zu können, und lebensmittelrechtlich unbedenklich ist.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe hinsichtlich des duroplastischen Pulverlacks dadurch gelöst, dass dieser min-
10 destens ein aromatisches Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält, mindestens einen sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens zwei reaktionsfähige Carboxylgruppen enthält, und einen Katalysator enthält und dass die Summe der
15 reaktionsfähigen Epoxid- und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,8 bis 2,5 Mol pro kg des Pulverlacks hat.

Vorzugsweise hat das Verhältnis der reaktionsfähigen Epoxid- und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,67 bis 1,5.

20 Vorteilhafterweise beträgt der Epoxidgehalt in dem Pulverlack nach der Erfindung mindestens 0,3 Mol pro kg des Pulverlacks.

Bevorzugt enthält der erfindungsgemässe Pulverlack mindestens einen sauren Polyester mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 550. Die Säurezahl bedeutet dabei die
25 Menge an KOH in Einheiten von mg, die zur Neutralisation von 1 g des sauren Polyesters erforderlich sind.

Vorteilhafterweise ist der Katalysator aus der Gruppe der organischen Aminoverbindungen ausgewählt, insbesondere aus
30 der Gruppe: Imidazol, alkylsubstituiertes Imidazol, Aminophenol, Dicyandiamid, Cholinsalz.

Die erfindungsgemäss zusammengesetzten duroplastischen
Pulverlacke haben vorteilhafterweise bei Umgebungstempera-
tur eine hohe Lagerbeständigkeit und einen Erweichungs-
punkt im Bereich von 65 bis 100° C, so dass sie nach üb-
5 lichen Verfahrensweisen leicht hergestellt und über lange
Zeiten unverändert gelagert werden können.

Duroplastische Pulverlacke nach der Erfindung lassen sich
bei Temperaturen über 200° C in sehr kurzer Zeit, zum Bei-
spiel im Bereich zwischen 230 und 350° C innerhalb von 3
10 bis 20 Sekunden, zu einem flexiblen Duroplasten härten.

Die vorteilhaften Eigenschaften des duroplastischen Pulver-
lacks und des daraus durch Härtung hergestellten Duroplas-
ten beruhen unter anderem darauf, dass trotz der hohen
Lagerbeständigkeit sehr kurze Härtungszeiten erzielt wer-
15 den, die die Verarbeitung in einem Durchlaufofen ermög-
lichen. Der Duroplast ist weitgehend resistent gegen die
Einwirkung von Chemikalien und geruchs- und geschmacksfrei
und bildet eine gut haftende, verformbare und sterilisier-
bare, beständige Beschichtung. Die Schweissnaht ist gerade
20 auch an den Kanten gleichmässig und durchgehend abgedeckt.
Dabei besitzt der gebildete Duroplast nicht nur die er-
forderliche Härte und hohe Schlagfestigkeit, sondern in
besonderem Masse auch eine hohe Flexibilität, so dass die
Abdeckung der Schweissnaht Verformungen des Metallbehäl-
25 ters ohne Ablösung oder Rissbildung folgen kann.

Der erfindungsgemässe duroplastische Pulverlack hat eine
gegenüber bekannten Produkten bedeutend grössere Verar-
beitungstoleranz, d.h. der Pulverlack ist weniger empfind-
lich gegen Abweichungen bei den Verarbeitungstemperaturen
30 vom jeweiligen Sollwert, so dass Unterhärtungen oder Ueber-
härtungen weniger leicht eintreten. Das "curing window" hat
eine mehrfach vergrösserte Breite gegenüber bekannten Pro-
dukten. Die Aushärtung wird in wesentlich kürzerer Zeit er-

reicht. Vom physiologischen Standpunkt sind nicht nur das Endprodukt, sondern auch die Ausgangsprodukte weitgehend unbedenklich, so dass die Verarbeitung der Produkte zur Herstellung des Pulverlacks und dessen Auftragung keine
5 besonderen Probleme oder Gefahren mit sich bringen.

Der erfindungsgemässe Pulverlack kann weiterhin gegebenenfalls Verlaufmittel, Pigmente, Füllstoffe, Verdickungsmittel oder auch deren Mischung enthalten, ohne dass die vor-
10 teilhaften Eigenschaften des daraus durch Härtung hergestellten flexiblen Duroplasten nachteilig beeinflusst werden.

Nach der Erfindung wird der duroplastische Pulverlack mit
15 der vorstehend angegebenen Zusammensetzung zur Abdeckung von Schweissnähten im Inneren von Metallbehältern für Lebensmittel oder Getränke verwendet. Dies wird dadurch ermöglicht, dass der durch Härtung aus dem Pulverlack hervor-
20 gehende Duroplast eine beständige Beschichtung bildet, die allen derzeit geltenden lebensmittelrechtlichen Vorschriften genügt.

Der Metallbehälter nach der Erfindung enthält eine innere Schweissnahtabdeckung aus einem flexiblen Duroplast, der
25 aus mindestens einem aromatischen Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält, mindestens einem sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Carboxylgruppen
30 enthält, besteht und einen Katalysator enthält, wobei die Summe der reaktionsfähigen Epoxid- und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,8 bis 2,5 Mol pro kg des Pulverlacks hat. Der Duroplast bildet einen die Schweissnaht abdeckenden Streifen, der die Schweissnaht beidseitig überlappt. Vorteilhafterweise ist der Duroplast flexibel und
35 zusammen mit dem Metallbehälter verformbar.

Bei dem Verfahren nach der Erfindung wird auf die Schweissnaht eines Metallbehälters ein Pulverlack aufgetragen und

anschliessend gehärtet, der mindestens ein aromatisches Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens zwei reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält, mindestens einen sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens zwei reaktionsfähige Carboxylgruppen enthält, und einen Katalysator enthält und bei dem die Summe der reaktionsfähigen Epoxid- und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,8 bis 1,5 Mol pro kg des Pulverlacks hat, zusammengesetzt und anschliessend gehärtet wird.

10

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

In der nachfolgenden Tabelle sind verschiedene Beispiele für Zusammensetzungen von duroplastischen Pulverlacken A - H gegeben; die Mengen der Komponenten sind darin in Gewichtsteilen angegeben.

15

20

Tabelle 1

Zusammensetzung duroplastischer Pulverlacke

5	Komponente	Beispiele							
		(A)	B	C	D	(E)	F	G	H
10	Epoxidharz E ₁	541	675	737	796	295	45	-	45
	Epoxidharz E ₂	-	-	-	-	-	621,4	-	492,3
	Epoxidharz E ₃	-	-	-	-	-	148,6	187	117,7
	Polyester P ₁	-	-	-	-	700	-	-	-
	Polyester P ₂	496	230	138	-	-	-	813	240
	Polyester P ₃	-	90	120	125	-	180	-	100
15	Verlaufmittel	5	5	5	4	5	5	5	5
	Dicyanidamid	-	20	20	10	-	2	-	-
	Imidazol	(8)	-	-	-	(10)	-	8	-
	Cholinchlorid	-	-	-	-	-	-	-	10

20 In Tabelle 1 haben die Abkürzungen folgende Bedeutung:

(E₁) : Epoxidharz auf der Basis Bisphenol A;
Epoxidgehalt 1,35 Mol/kg; Erweichungspunkt 98° C

25 (E₂) : Epoxidharz auf der Basis Bisphenol A;
Epoxidgehalt 0,55 Mol/kg; Erweichungspunkt 126° C

E₃ : Epoxidharz auf der Basis Phenol-Novolack;
Epoxidgehalt 5,6 Mol/kg; Viskosität 45 000 mPas bei
30 50° C

P₁ : Polyester; Säurezahl 30; Schmelzindex 10

P₂ : Polyester; Säurezahl 60; Erweichungspunkt 115° C

35 P₃ : Polyester auf der Basis Trimellithsäureanhydrid-Ethylenglykol; Säurezahl 470; Erweichungspunkt 120° C

Die verwendeten Produkte sind handelsübliche Produkte. An-
stelle der speziell aufgeführten Epoxidharze E₁ bis E₃ kön-
nen auch andere aromatische Epoxidharze oder deren Mischun-
gen eingesetzt werden, deren Epoxidäquivalentgewicht im Be-
5 reich von 500 bis 20'000, bevorzugt im Bereich von 800 bis
3'000 liegt. Anstelle der speziell aufgeführten Polyester
P₁ bis P₃ können auch andere saure Polyester oder deren Ge-
mische mit einer Säurezahl im Bereich von 10 bis 550 und
ebenfalls solche verwendet werden, in denen mindestens ein
10 Teil der sauren Gruppen als Anhydride vorliegt. Polyester
dieser Art zur Verwendung in Pulverlacken sind im Handel
erhältlich.

Die Erweichungspunkte wurden in Uebereinstimmung mit der
15 Vorschrift DIN 51 920 bestimmt.

Der Schmelzindex des Polyesters P₁ wurde in Uebereinstim-
mung mit der Vorschrift SATM D 1238 bestimmt.

20 Als Katalysatoren für die Härtung kommen organische Amino-
verbindungen in Betracht, von denen einige in der Tabelle
angegeben sind. Besonders bewährt haben sich dabei tertiäre
Aminoverbindungen und unter diesen insbesondere Imidazol
und seine Alkylderivate.

25 Zur Herstellung der duroplastischen Pulverlacke gemäss den
Beispielen A bis H in Tabelle 1 werden die Komponenten in
einen Rhönradmischer gegeben und 15 Minuten lang gemischt;
die Mischung wird anschliessend in einem Extruder (Typ PR
30 46 der Fa. Buss, Pratteln, Schweiz) bei einer konstant ge-
haltenen Schneckentemperatur von 30° C und einer konstant
gehaltenen Manteltemperatur von 90° C homogenisiert. Das
Extrudat wird mit üblichen Mitteln vorzerkleinert und an-
schliessend in einer Stiftsmühle gemahlen; das so erhal-
35 tene Pulver weist ein Maximum der Korngrössenverteilung
bei einer Korngrösse von ca. 55 µm auf.

Die vorstehend beschriebenen duroplastischen Pulverlacke haben eine hohe Lagerbeständigkeit und können daher ohne chemische Veränderung über verhältnismässig lange Zeiten gelagert werden, ohne dass ihre Wirksamkeit dadurch beeinträchtigt wird.

Nach den in der Tabelle angegebenen Formulierungen zusammengesetzte duroplastische Pulverlacke haben einen Erweichungspunkt im Bereich von 65 bis 100° C. Sie sind daher bei üblichen Umgebungstemperaturen pulverförmig und frei von Verklebungen und Zusammenbackungen. Andererseits können sie in einem Temperaturbereich hergestellt und verarbeitet werden, der nach üblichen Verfahrensweisen gut zugänglich ist.

Für die Weiterverarbeitung des duroplastischen Pulverlacks, insbesondere für die gleichförmige Verteilung des durch die nachfolgende Härtung gebildeten Duroplasten über die Schweissnaht und die gleichmässige Abdeckung der Kanten der Schweissnaht, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Pulverlack nach der Durchmischung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100° C in einem Zeitraum zu tempern, der eine Stunde bis mehrere Tage umfassen kann. Günstig für diesen Zweck durch eine entsprechende Beeinflussung der Schmelzviskosität des duroplastischen Pulverlacks hat sich auch der Zusatz eines handelsüblichen Verlaufmittels erwiesen. Solche Verlaufmittel bestehen üblicherweise vorwiegend aus Polyacrylsäureestern; in den Beispielen A bis H der Tabelle 1 wurde das Verlaufmittel Acrylon MFP (Fa. Protex) verwendet.

Der wie vorstehend beschriebene duroplastische Pulverlack wird vorteilhafterweise durch elektrostatische Aufladung auf die Schweissnaht des jeweiligen Metallbehälters aufgebracht. Dabei ist es günstig, dass der Pulverlack unmittelbar nach dem Schweissvorgang auf die noch heisse Schweissnaht aufgebracht werden kann, ohne dass dadurch die Ver-

teilung des Duroplasten über die Schweissnaht und seine Eigenschaften nachteilig beeinflusst werden.

5 Der Metallbehälter, dessen Schweissnaht so mit dem duro-
plastischen Pulverlack versehen worden ist, wird anschlies-
send einer Hitzebehandlung unterworfen, während derer der
duroplastische Pulverlack in einen Duroplasten umgewandelt
wird. Diese Hitzebehandlung kann auf verschiedene Weise
10 erfolgen. Im technischen Betrieb hat es sich als vorteil-
haft erwiesen, die Metallbehälter mit der Schweissnahtab-
deckung durch einen Durchlaufofen zu fördern, in dem der
die Schweissnaht abdeckende Pulverlack rasch auf Tempera-
turen bei oder über 200° C erhitzt und zu einem flexiblen
Duroplasten gehärtet wird.

15 Die Härtung des duroplastischen Pulverlacks kann dabei je
nach den Anforderungen unter unterschiedlichen Bedingungen
vorgenommen werden; dabei ist zu berücksichtigen, dass bei
relativ niedrigen Härtungstemperaturen relativ längere
20 Härtungszeiten benötigt werden. In der Praxis hat sich
herausgestellt, dass bei Härtungstemperaturen im Bereich
von 230 bis 350° C eine vollständige Härtung des duro-
plastischen Pulverlacks innerhalb einer Zeit von 20 bis 3
Sekunden erzielt wird. Dabei kann der Durchlaufofen bei
25 konstanter Temperatur betrieben werden oder ein Temperatur-
profil aufweisen, das nach den jeweiligen Gegebenheiten
eingestellt wird.

30 Entsprechende, hier nicht im einzelnen aufgeführte Ver-
suche haben ergeben, dass die vorstehend beschriebenen
duroplastischen Pulverlacke ein dadurch ausgezeichnetes
Härtungsverhalten besitzen, dass sie ein sehr breites Här-
tungs-spektrum besitzen. Das bedeutet, dass ein relativ
grosser Temperaturbereich besteht, innerhalb dessen die er-
35 strebte vorteilhafte Härtung nicht durch Nebenreaktionen
wie Ueberhärtung oder thermische Abbaureaktionen beein-
trächtigt wird. Dies ist besonders wichtig, da im tech-

nischen Betrieb eines Durchlaufofens die Härtungstemperaturen und die Härtungszeiten nicht mit der Präzision eingehalten werden können, wie es beispielsweise bei einem duroplastischen Pulverlack mit einem engen Härtungsspektrum notwendig wäre.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass dem duroplastischen Pulverlack ohne Beeinträchtigung der gewünschten Eigenschaften des Duroplasten bis zu gewissem Umfang weitere Zusätze zugemischt werden können, zum Beispiel ausser den vorgenannten Verlaufmitteln auch Pigmente, Füllstoffe, Verdickungsmittel oder deren Mischung, wobei jedoch der Füllstoff, der meist aus einem anorganischen Material besteht, einen Mengenanteil von 30 Gew.-% des Pulverlacks nicht übersteigen sollte.

Nach der Härtung bildet der Duroplast einen die Schweissnaht des Metallbehälters abdeckenden Streifen, der die Schweissnaht beidseitig überlappt. Der aus den in der vorstehenden Tabelle angegebenen Formulierungen erhaltene Pulverlack erhärtet zu einem Duroplasten, der nicht nur die notwendige Schlagfestigkeit besitzt, sondern darüber hinaus auch in einem hinreichenden Masse flexibel ist, so dass mit einer solchen Schweissnahtabdeckung versehene Metallbehälter ohne weiteres weiter verformt werden können, zum Beispiel durch Sickenbildung, ohne dass dadurch der Duroplast abplatzt, einreisst oder auf andere Weise beschädigt wird. Der so hergestellte Duroplast besitzt auch eine für viele Anwendungszwecke ausreichend hohe Resistenz gegen die Einwirkung von Chemikalien und genügt den derzeit in den meisten Ländern bestehenden lebensmittelrechtlichen Vorschriften.

Zur weiteren Untersuchung der duroplasten Pulverlacke gemäss den Beispielen A bis H in Tabelle 1 wurden diese mittels einer handelsüblichen elektrostatischen Sprühpistole (Fa. Gema, St. Gallen, Schweiz) jeweils auf ungereinigtes

Weissblech aufgetragen. Das so behandelte Weissblech wird 40 sec. lang in einen auf 280° C vorgeheizten Trockenschrank eingebracht, wodurch ein homogener Lackfilm mit einer Schichtdicke von ca. 25 μ m entsteht.

5

Die so erhaltenen Proben wurden einer Reihe üblicher Prüfungen unterworfen. Insbesondere dienten dabei die folgenden Methoden zur Selektion und Bewertung:

10 Schlagfaltprüfung nach Erichsen.

Bewertung: beschädigte Kantenlänge \leq 1,5 cm: gut
1,6 - 2,0 cm: akzeptabel
> 2,0 cm: ungeeignet

15

Sterilisationstest:

Einstündige Einwirkung von Trinkwasser bei 121° C

Bewertung: unverändert, geringes Anlaufen: gut
deutlich weisses Anlaufen oder

20

Bläschenbildung: unbrauchbar

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Verhalten der Pulverlacke A bis H im Schlagfalt- und im Sterilisationstest

Beispiel	- COOH (Mol/kg)	Δ (Mol/kg)	- COOH + Δ (Mol/kg)	Ueberschuss an Δ (%)	Δ COOH	Schlagfalttest (cm)	Sterilisationstest
A	0,53	0,66	1,20	+ 25	0,80	0,0	gut
B	0,98	0,89	1,88	- 9,1	1,10	1,5	gut
C	1,13	0,98	2,11	- 13,8	1,15	2,0	gut
D	1,12	1,16	2,27	+ 3,3	0,97	2,0	gut
E	0,37	0,41	0,78	+ 8,0	0,90	0,0	unbrauchbar (s.st.Blushing)
F	1,50	1,25	2,75	- 16,5	1,2	3,0	gut
G	0,87	1,04	1,91	+ 19,5	0,84	0,0	gut
H	1,10	1,00	2,10	- 8,7	1,1	1,5	gut

Tabelle 2 zeigt durch die Beispiele A bis D, dass die Ergebnisse innerhalb der genannten Grenzen für die Summe der funktionsfähigen Epoxid- und Carboxylgruppen weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung der duroplastischen Pulverlacke ist. Innerhalb dieser Grenzen sind auch grössere Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zulässig, vgl. die Beispiele A, C und G. Die Beispiele E und F zeigen, dass Abweichungen von diesen Grenzen nach oben oder unten zu unbrauchbaren Produkten führen.

Patentansprüche

1. Duroplastischer Pulverlack, enthaltend:
 - 5 mindestens ein aromatisches Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält,
 - 10 mindestens einen sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Carboxylgruppen enthält,
 - 15 wobei die Summe der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,8 bis 25,5 Mol pro kg des Pulverlacks hat, und
 - einen Katalysator.
2. Pulverlack nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 - 20 dass das aromatische Epoxidharz ein Epoxidäquivalentgewicht im Bereich von 500 bis 20'000 hat.
3. Pulverlack nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
 - 25 dass das aromatische Epoxidharz ein Epoxidäquivalentgewicht im Bereich von 800 bis 3'000 hat.
4. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 1,0 bis 2,0 Mol pro kg des Pulverlacks hat.
 - 30
5. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der reaktionsfähigen Carboxylgruppen und Epoxidgruppen in Mol pro kg des Pulverlacks einen Wert im Bereich von 0,67 bis 1,5 hat.
 - 35

6. Pulverlack nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
dass das Verhältnis der reaktionsfähigen Carboxyl-
gruppen und Epoxidgruppen in Mol pro kg des Pulver-
lacks einen Wert im Bereich von 0,8 bis 1,2 hat.
5
7. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass der Epoxidgehalt mindestens 0,3
Mol pro kg des Pulverlacks beträgt.
- 10 8. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, dass der saure Polyester eine Säure-
zahl im Bereich von 10 bis 550 hat.
- 15 9. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, dass der Katalysator aus der Gruppe
der organischen Aminoverbindungen ausgewählt ist.
- 20 10. Pulverlack nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator aus der Gruppe Imidazol, Alkyl-
imidazol, Aminophenol, Dicyandiamid, Cholinsalze aus-
gewählt ist.
- 25 11. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, dass der Pulverlack bei Umgebungs-
temperatur eine hohe Lagerbeständigkeit aufweist.
- 30 12. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, dass der Pulverlack bei Temperaturen
bei oder über 200° C in sehr kurzer Zeit zu einem
flexiblen Duroplasten härtbar ist.
- 35 13. Pulverlack nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
dass der Pulverlack bei einer Temperatur im Bereich
von 230 bis 350° C zu einem flexiblen Duroplasten
härtbar ist.

14. Pulverlack nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack in einer Zeit von 3 bis 20 Sekunden zu einem flexiblen Duroplasten härtbar ist.
- 5
15. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack ein breites Härtungsspektrum besitzt.
- 10
16. Pulverlack nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack einen aus der Gruppe: Verlaufmittel, Pigment, Füllstoff, Verdickungsmittel, oder deren Mischung ausgewählten Zusatz enthält.
- 15
17. Pulverlack nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Füllstoffs maximal 30 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks = 100.
- 20
18. Verwendung eines duroplastischen Pulverlacks, enthaltend mindestens ein aromatisches Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält, mindestens einen sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Carboxylgruppen enthält, wobei die Summe der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,8 bis 2,5 Mol pro kg des Pulverlacks hat, und einen Katalysator, zur Schweissnahtabdeckung im Inneren von Metallbehältern für Lebensmittel oder Getränke.
- 25
- 30
19. Metallbehälter mit einer Schweissnaht und einer inneren Schweissnahtabdeckung aus einem Duroplasten, dadurch gekennzeichnet, dass ein flexibler Duroplast
- 35

aus mindestens einem aromatischen Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält,

5 aus mindestens einem sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Carboxylgruppen enthält,

10 wobei die Summe der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,8 bis 2,5 Mol pro kg des Pulverlacks hat, und

aus einem Katalysator gebildet ist.

15 20. Metallbehälter nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 1,0 bis 2,0 Mol pro kg des Pulverlacks hat.

20 21. Metallbehälter nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der reaktionsfähigen Carboxylgruppen und Epoxidgruppen in Mol pro kg des Pulverlacks einen Wert im Bereich von 0,67 bis 1,5 hat.

25 22. Metallbehälter nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen in Mol pro kg des Pulverlacks einen Wert im Bereich von 0,8 bis 1,2 hat.

30 23. Metallbehälter nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus der Gruppe der organischen Aminoverbindungen ausgewählt ist.

35 24. Metallbehälter nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus der Gruppe Imidazol,

0136263

Alkylimidazol, Aminophenol, Dicyandiamid, Cholinsalze ausgewählt ist.

- 5 25. Metallbehälter nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Duroplast einen aus der Gruppe: Verlaufmittel, Pigment, Füllstoff, Verdickungsmittel, oder deren Mischung ausgewählten Zusatz enthält.
- 10 26. Metallbehälter nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Duroplast maximal 30 Gew.-% des Füllstoffs enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Duroplasten = 100.
- 15 27. Metallbehälter nach einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Duroplast einen die Schweissnaht abdeckenden Streifen bildet, der die Schweissnaht beidseitig überlappt.
- 20 28. Metallbehälter nach einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Duroplast flexibel und zusammen mit dem Metallbehälter verformbar ist.
- 25 29. Verfahren zum Beschichten der Oberfläche eines eine Schweissnaht aufweisenden Metallbehälters mit einem Duroplasten, bei dem ein duroplastischer Pulverlack auf Epoxidharzbasis innenseitig auf den Metallbehälter aufgetragen und anschliessend bei erhöhter Temperatur gehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass auf die
- 30 Schweissnaht ein Pulverlack aufgetragen wird, der aus mindestens einem aromatischen Epoxidharz, das pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Epoxidgruppen enthält, aus mindestens einem sauren Polyester, der pro Molekül im Mittel mindestens 2 reaktionsfähige Carboxylgruppen enthält, wobei die Summe
- 35 der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 0,8 bis 2,5 Mol pro kg

des Pulverlacks hat, und aus einem Katalysator zusammengesetzt und anschliessend gehärtet wird.

- 5 30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatisches Epoxidharz ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht im Bereich von 500 bis 20'000 ausgewählt wird.
- 10 31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatisches Epoxidharz ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht im Bereich von 800 bis 3'000 ausgewählt wird.
- 15 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Epoxidharz, der saure Polyester und der Katalysator so zusammengesetzt werden, dass die Summe der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen einen Wert im Bereich von 1,0 bis 2,0 Mol pro kg des Pulverlacks hat.
- 20 33. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Epoxidharz, der saure Polyester und der Katalysator zu einem Pulverlack zusammengesetzt werden, bei dem das Verhältnis der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen in Mol pro kg des Pulverlacks einen Wert im Bereich von 0,67 bis 1,5 hat.
- 25 34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der reaktionsfähigen Epoxidgruppen und Carboxylgruppen in Mol pro kg des Pulverlacks einen Wert im Bereich von 0,8 bis 1,2 hat.
- 30 35. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Epoxidharz, der saure Polyester und der Katalysator zu einem Pulver-
- 35

lack zusammengesetzt werden, der mindestens 0,3 Mol Epoxidgruppen pro kg enthält.

- 5 36. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass als saurer Polyester ein Polyester ausgewählt wird, dessen Säurezahl einen Wert im Bereich von 10 bis 550 aufweist.
- 10 37. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus der Gruppe der organischen Aminoverbindungen ausgewählt wird.
- 15 38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus der Gruppe Imidazol, Alkylimidazol, Aminophenol, Dicyandiamid, Cholinsalze ausgewählt wird.
- 20 39. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack einen Erweichungspunkt im Bereich von 65 bis 100° C hat.
- 25 40. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten des Pulverlacks vor dem Auftragen bei Temperaturen im Bereich von 65 bis 100° C durchgemischt werden.
- 30 41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Durchmischung der Komponenten durch Extrudieren erfolgt.
- 35 42. Verfahren nach Anspruch 40 oder 41, dadurch gekennzeichnet, dass der nach der Durchmischung der Komponenten erhaltene Pulverlack bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 100° C in einem Zeitraum von einer Stunde bis zu mehreren Tagen getempert wird.

43. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack mittels elektrostatischer Aufladung auf die Schweissnaht des Metallbehälters aufgebracht wird.
- 5
44. Verfahren nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass der Pulverlack unmittelbar nach dem Schweissvorgang auf die noch heisse Schweissnaht aufgebracht wird.
- 10
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass ein bei Umgebungstemperatur lagerbeständiger Pulverlack eingesetzt wird.
- 15
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass der die Schweissnaht des Metallbehälters abdeckende Pulverlack durch rasches Erhitzen auf Temperaturen $\geq 200^{\circ}\text{C}$ zu einem flexiblen Duroplasten gehärtet wird.
- 20
47. Verfahren nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass der die Schweissnaht des Metallbehälters abdeckende Pulverlack durch rasches Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 230 bis 350°C zu einem flexiblen Duroplasten gehärtet wird.
- 25
48. Verfahren nach Anspruch 46 oder 47, dadurch gekennzeichnet, dass der die Schweissnaht des Metallbehälters abdeckende Pulverlack nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm auf Temperaturen im Bereich von 230 bis 350°C erhitzt und zu einem flexiblen Duroplasten gehärtet wird.
- 30
49. Verfahren nach einem der Ansprüche 46 bis 48, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallbehälter nach dem Aufbringen des Pulverlacks auf die Schweissnaht in einem Durchlaufofen in kurzer Zeit auf die Härtungstempera-
- 35

0136263

tur des Pulverlacks erhitzt wird, wodurch der Pulverlack zu einem flexiblen Duroplasten gehärtet wird.

50. Verfahren nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet,
5 dass der Metallbehälter nach dem Aufbringen des Pulverlacks auf die Schweissnaht in einem Durchlaufofen einem in Durchlaufrichtung vorgegebenen Temperaturprofil ausgesetzt wird, wodurch der Pulverlack zu einem flexiblen Duroplasten gehärtet wird.
- 10 51. Verfahren nach einem der Ansprüche 46 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass der die Schweissnaht des Metallbehälters abdeckende Pulverlack in 3 bis 20 Sekunden gehärtet wird.
- 15 52. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 51, dadurch gekennzeichnet, dass dem Pulverlack ein aus der Gruppe: Verlaufmittel, Pigment, Füllstoff, Verdickungsmittel, oder deren Mischung ausgewählter Zusatz zugegeben wird.
- 20 53. Verfahren nach Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass dem Pulverlack maximal 30 Gew.-% Füllstoff zugesetzt wird, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks = 100.
- 25